

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

3 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
 AN 1985-200340 [33] WPIX
 DNC C1985-087394
 TI Prepn., of schiff base used as agricultural fungicide - by reacting
 isonicotinic-aldehyde with amino benzhydrol derivs..
 DC C02
 PA (CHUS) CHUGAI PHARM CO LTD
 CYC 1
 PI JP 60126267 A 19850705 (198533)* 11p
 <--
 ADT JP 60126267 A JP 1983-236531 19831214
 PRAI JP 1983-236531 19831214
 IC A01N043-40; C07D213-53
 AB JP 60126267 A UPAB: 19930925
 Schiff base deriv. of formula (I) (where X is halogen or lower
 alkyl; Y is
 halogen, lower alkyl or lower alkyloxy; m and n are 0, 1 or 2;
 when m and
 n are 2, X and Y are identical or different) is new.
 Prepn. of (I) comprises reacting isonicotinaldehyde of for
 mula (II)
 with aminobenzhydrol deriv. of formula (III). Agricultural fung
 icide
 contain (I) as active component.
 The reaction is pref. carried out in presence of organic s
 olvent
 which forms an azeotropic mixt. together with water, since the
 present
 reaction is dehydration-condensn. reaction. Such solvents are,
 e.g.
 benzene and toluene. (I) is applied to foliage, seeds, water su
 rface,
 soil, etc. (I) can be formulated as wettable powder, emulsion,
 organic
 solvent soln., powder, granule, flowable, etc. It is possible t
 o use (I)
 in combination with other fungicide, herbicide, plant growth re
 gulator,
 insecticide, miticide and fertiliser. (I) is used at a rate of
 0.5-50 g,
 pref. 1-250 g per 10 ares, and use concn. is 0.5-1000 ppm, pref
 . 3-500
 ppm.
 USE/ADVANTAGE - (I) shows the treating effect and preventi
 ng effect
 to phytopathogenic fungi, is effective partic. in control of po
 wdery
 mildew, rust, downy mildew and damping-off and is safe to human
 s, animals
 fish and valuable crops.
 0/0
 FS CPI
 FA AB
 MC CPI: C07-D04; C12-A02

EUROPEAN PATENT OFFICE

D1

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60126267
PUBLICATION DATE : 05-07-85

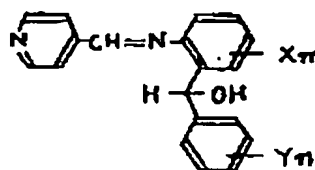
APPLICATION DATE : 14-12-83
APPLICATION NUMBER : 58236531

APPLICANT : CHUGAI PHARMACEUT CO LTD;

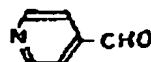
INVENTOR : OKADA MASANORI;

INT.CL. : C07D213/53 A01N 43/40

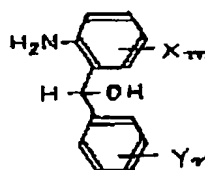
TITLE : SCHIFF BASE DERIVATIVE, ITS
PREPARATION AND FUNGICIDE FOR
AGRICULTURAL AND
HORTICULTURAL PURPOSES
CONTAINING THE SAME



I



II



III

ABSTRACT : NEW MATERIAL: A Schiff base derivative of formula I (X is halogen, lower alkyl; Y is halogen, lower alkyl, lower alkyloxy; m, n are 0, 1, 2).

EXAMPLE: 4-Chloro-2-(α -hydroxybenzyl)-N-4-pyridylmethylaniline.

USE: It is effective against Phycomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes and Deuteromycetes, especially against powdery mildew, rust, downy mildew and damping-off of useful crops and shows low toxicity to men, animals, fishes and crops.

PREPARATION: The reaction of isonicotinaldehyde of formula II with an aminobenzhydrol derivative of formula III gives a compound of formula I.

⑤ 日本国特許庁(JP) ⑥ 特許出願公開
 ⑦ 公開特許公報(A) 昭60-126267

⑧ Int. Cl.¹ ⑨ 特許出願公開
 C 07 D 213/53 ⑩ 公開 昭和60年(1985)7月5日
 A 01 N 43/40 ⑪ 特許出願番号 7138-4C
 1 0 1 7215-4H ⑫ 審査請求 未請求 発明の数 3 (全11頁)

⑬ 発明の名称 シッフ塩基誘導体、その製造法およびそれらを含むする農薬用殺菌剤

⑭ 特 願 昭58-236531
 ⑮ 出 願 昭58(1983)12月14日

⑯ 発 明 者 熊 谷 良 和 東京都豊島区高田3丁目41番8号 中外製薬株式会社内
 ⑰ 発 明 者 細 田 恵 三 藤枝市高柳2500 中外製薬株式会社化成成品研究所内
 ⑱ 発 明 者 杉 山 宏 東京都豊島区高田3丁目41番8号 中外製薬株式会社内
 ⑲ 発 明 者 竹 内 正 毅 東京都豊島区高田3丁目41番8号 中外製薬株式会社内
 ⑳ 発 明 者 岡 田 政 憲 東京都豊島区高田3丁目41番8号 中外製薬株式会社内
 ㉑ 出 願 人 中外製薬株式会社 東京都北区浮間5丁目5番1号
 ㉒ 代 理 人 安 藤 憲 章

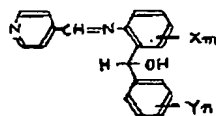
明 細 書

1. 発明の名称

シッフ塩基誘導体、その製造法およびそれらを含むする農薬用殺菌剤。

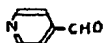
2. 特許請求の範囲

1) 一般式

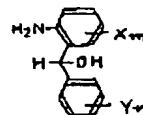


(但し式中、Xはハロゲン原子又は低級アルキル基を示し、Yはハロゲン原子、低級アルキル基又は低級アルキルオキシ基を示し、mおよびnは0～2の整数を示す。mおよびnが2の場合、XおよびYはそれぞれ同じでも相異ってもよい。)で表わされるシッフ塩基誘導体。

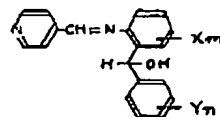
2) 式



で表わされるイソニコチンアルデヒドと、一般式



(但し式中、Xはハロゲン原子又は低級アルキル基を示し、Yはハロゲン原子、低級アルキル基又は低級アルキルオキシ基を示し、mおよびnは0～2の整数を示す。mおよびnが2の場合、XおよびYはそれぞれ同じでも相異ってもよい。)で表わされるアミノベンズヒドロール誘導体とを反応させることを特徴とする、一般式



(但し式中、Xはハロゲン原子又は低級アルキル基を示し、Yはハロゲン原子、低級アルキル基又は低級アルキルオキシ基を示し、mおよびnは0～2の整数を示す。mおよびnが2の場合、XおよびYはそれぞれ同じでも相異ってもよい。)

特開昭60-126267(3)

混合することにより得られる。

本混合反応は脱水混合反応であるから、最も有効な方法としては、水と共に水と混合しないような溶媒、例えばベンゼン、トルエン等を用い、更に反応中生成する水を反応系外に除去する方法を勧めることが望ましい。逐次的に水分を除去する方法としては、水分分離装置（例えば、Dumas and Stark water separator, (A. I. Vogel, A Textbook of Practical Organic Chemistry, P. 429, Longmans Green, London) 等）を利用する方法や、脱水剤としてモレキュラーシーブス（Molecular sieva）等を使用する方法がある。又、此の際ベタトルエンスルホン酸、ナフタレン-2-スルホン酸等を触媒として使用することにより、反応をよりよく進行させることが出来る。

又、他の製造法としては水と混合するメチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類や、酢酸等を溶媒として使用し、イソニコチンアルデヒド（Ⅰ）とアミノベンズヒドロール体（Ⅱ）を反応させることによっても、本発明化合物（Ⅰ）を得る

ことが出来る。

次に製造例を示し、更に詳細に説明する。

製造例 1

4-クロロ-2-(α -ヒドロキシベンジル)-N-4-ピリジルメチレンアニリン（化合物番号2）
イソニコチンアルデヒド3.6gと2-アミノ-5-クロロベンズヒドロール7.8gを300mlのベンゼンに加え、水分分離装置を付し、6時間加熱撹拌還流させた。反応終了後減圧下ベンゼンを溜めし、得られた反応生成物を酢酸エチルエステル- α -ヘキサン混合溶媒より再結晶して目的物8.9（収率80%）を得た。融点126~127℃。

元素分析値： $C_{19}H_{16}O_2N_2$

分子量 322.79 として

	C	H	N
計算値%	70.70	4.68	8.68
実験値%	70.62	4.62	8.71

製造例 2

2-(2,4-ジクロロ- α -ヒドロキシベンジル)-N-4-ピリジルメチレンアニリン（化合物番号12）

製造例1の方法に準じ、2-アミノ-5-クロロベンズヒドロールの代りに2-アミノ-2,4-ジクロロベンズヒドロール8.9gを、ベンゼンの代りにトルエンを用い反応せしめると目的物9.8g（収率82%）を得た。融点123~124℃。

元素分析値： $C_{19}H_{14}Cl_2N_2O$

分子量 357.24 として

	C	Cl	N
計算値%	63.88	3.95	7.84
実験値%	63.81	3.91	7.87

製造例 3

2-(4-クロロ- α -ヒドロキシベンジル)-5-クロロ-6-メチル-N-4-ピリジルメチレンアニリン（化合物番号21）

製造例1の方法に準じ、2-アミノ-5-クロロベンズヒドロールの代りに、2-アミノ-4-

ブromo-4-クロロ-3-メチルベンズヒドロール10.9gを用いて同様に操作し、目的物11.8g（収率85%）を得た。融点165~168℃。

元素分析値： $C_{20}H_{16}BrClN_2O$

分子量 416.71 として

	C	H	N
計算値%	57.79	3.88	6.74
実験値%	57.83	3.84	6.69

製造例 4

2-(4-クロロ- α -ヒドロキシベンジル)-N-4-ピリジル-メチレンアニリン（化合物番号4）

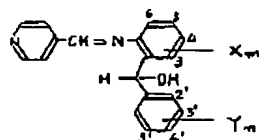
イソニコチンアルデヒド3.6gと2-アミノ-4'-クロロベンズヒドロール7.8gおよびp-トルエンスルホン酸5.0gをベンゼン300mlに加え、水分分離装置を付し、3時間加熱撹拌還流した。反応終了後、減圧下ベンゼンを溜めし、得られた反応生成物を酢酸エチルエステル- α -ヘキサン混合溶媒より再結晶し、目的物9.7g（収率90%）を得た。融点159~160℃。

特開昭60-126267(5)

このようにして得られた本発明化合物を第1表に示す。ただし、これが本発明化合物を限定するものではない。

なお、第1表の化合物番号は以下の試験例、製剤例にも適用される。

また、第1表において、一般式(1)で表わされる本発明化合物の置換基XおよびYの位置表示は下記による。



第 1 表

化合物 番 号	X					Y					融 点 (℃)
	3	4	5	6	m	2'	3'	4'	5'	n	
1	H	H	H	H	0	H	H	H	H	0	129~131
2	H	OH	H	H	1	H	H	H	H	0	126~127
3	H	Br	H	H	1	H	H	H	H	0	137~138
4	H	H	H	H	0	H	H	OH	H	1	159~160
5	H	H	H	H	0	F	H	H	H	1	131~132
6	H	OH	H	H	1	OH	H	H	H	1	148~149
7	H	OH	H	H	1	H	H	OH	H	1	167~168
8	H	OH	H	H	1	H	H	F	H	1	116~117
9	H	OH	H	H	1	H	H	Br	H	1	175~176
10	H	F	H	H	1	H	H	OH	H	1	108~109
11	H	Br	H	H	1	H	H	OH	H	1	158~159
12	H	H	H	H	0	OH	H	OH	H	2	123~124
13	H	OH	H	H	1	H	OH	H	OH	2	130~131
14	H	OH	H	H	1	H	OH	OH	H	2	139~140
15	H	H	H	H	0	H	OH	H	H	1	121~122
16	H	H	H	H	0	H	H	F	H	1	109~110
17	H	H	H	H	0	H	H	Br	H	1	166~167

ール、ヒドロキシプロピルセルローズ、エチレングリコール、キサンタンガム等があげられる。

又、フルオロトリクロロメタン、ソクロロフルオロメタン等の吸着剤と混合することによりエアゾール剤として使用したり、適当な発泡剤、燃焼剤と混合することにより撒布剤または燐燐剤として使用することも出来る。

製剤化に当り、混合比率は一般的には本発明化合物を重量%として、0.05～95%好ましくは0.1～80%、特に好ましくは1～70%を含有し、担体として70～99%、補助剤として0～20%が最適である。又、他の殺菌剤或いは除草剤、植物生長調節剤、殺虫剤、殺ダニ剤等の農薬や肥料等と混合して使用することにより、より広範囲な効果を期待することが出来る。

本発明化合物を表紙に使用するに際しては、使用時期、気象条件、使用方法、使用剤型、使用場所、対象病害、対象作物等によって適宜選択されることは当然であるが、使用濃度は一般的には0.5～1000ppm、好ましくは3～500ppmであり、

特開昭60-126267(ア)

使用濃度(本発明化合物として)一般的には10アール当り0.5～500g、好ましくは10アール当り1～250gである。

次に試験例により本発明化合物の殺菌殺虫殺菌剤としての有用性を説明する。

試験例1

キュウリうどんこ病防除試験(予防効果)

径15cmの紫雲英に園芸用粒状培土をつめ、キュウリ(品種：高砂)10粒を播種した。これを温室内で10日間栽培し、子葉が展開した幼苗を試験した。

此の幼苗に製剤例2により得られた本発明化合物の水和剤を所定濃度に希釈し、1鉢当り15mlを噴霧散布した。蒸気風乾後、キュウリうどんこ病菌(*Sphaerotheca fuliginea*)の分生胞子懸濁液を葉表面に噴霧接種した。接種後、23～26℃の温室条件下で10日間栽培したのち発病状態を観察した。

発病度は下記の方法により算出した。

すなわち、調査葉の病斑面積に応じて、下記の

如く0、1、2、3、4、5の発病程度指数に分類した。

発病程度指数	発病状態
0	葉面上に病斑を認めない。 胞子形成を認めない。
1	葉面上に10%未満の病斑を認める。 胞子形成を認めない。
2	葉面上に30%未満の病斑を認める。 胞子形成をわずかに認める。
3	葉面上に60%未満の病斑を認める。 胞子形成30%未満。
4	葉面上に80%未満の病斑を認める。 胞子形成60%未満。
5	葉面上に80%以上の病斑を認める。 胞子形成60%以上。

かくして得られた発病程度指数をもとに下式により発病度を算出し、さらに無病斑区の発病度との比較から下式により防除率を算出した。

$$\text{発病度}(\%) = \frac{\sum (\text{発病程度指数}) \times (\text{葉数})}{5 \times (\text{葉数})} \times 100$$

$$\text{防除率}(\%) = \frac{(\text{無病斑区発病度}) - (\text{接種区発病度})}{(\text{無病斑区発病度})} \times 100$$

その結果を第2表に示す。



第 4 表

化合物 番 号	有効成分濃度 (ppm)	発病度 (%)	防除価 (%)	備 考
無処理区	—	100	—	—
1	150	0	100	なし
2	150	0	100	なし
3	150	0	100	なし
4	150	0	100	なし
7	150	0	100	なし
8	150	0	100	なし
9	150	0	100	なし
10	150	1	99.0	なし
11	150	0	100	なし
12	150	0	100	なし
16	150	0	100	なし
17	150	0	100	なし
21	150	0	100	なし
22	150	0	100	なし
24	150	0	100	なし
26	150	0	100	なし
28	150	0	100	なし

第 5 表

化合物 番 号	有効成分濃度 (ppm)	発病度 (%)	防除価 (%)	備 考
無処理区	—	100	—	—
2	150	0	100	なし
3	150	0	100	なし
4	150	0	100	なし
6	150	0	100	なし
7	150	0	100	なし
8	150	0	100	なし
9	150	0	100	なし
10	150	0	100	なし
11	150	0	100	なし
12	150	0	100	なし
14	150	0	100	なし
15	150	1.0	99.0	なし
16	150	0	100	なし
17	150	0	100	なし
21	150	0	100	なし
26	150	0	100	なし
28	150	0	100	なし

特開昭60-126267(Θ)

試験例 4

小麦うどんこ病防除試験（治療効果）

径12cmの養分鉢に荒木田土壌をつめ、小麦（品種：農林51号）15粒を播種し、12日間温室で栽培し第1葉が展開した幼苗を供試した。

この幼苗に小麦うどんこ病菌（*Erysiphe graminis*）の分生胞子懸濁液を噴霧接種し、接種後20～23℃の温室条件下に1日放置後、薬剤例8の方法で得られた本発明化合物の水和剤を水で所定濃度に希釈し、1鉢当り15mlを噴霧散布し、風乾後20～24℃の温室で10日間栽培したのち発病状態を観査した。

発病程度指数、発病度および防除価は試験例1に準ずる。

その結果を第5表に示す。

試験例 5

キャウリベと病防除効果（予防効果）

径12cmの養分鉢に土壌培土（クレハ型）をつめ、キャウリ（品種：落合青長節成）を播種し、温室で10日間栽培し、子葉が展開したキャウリ幼苗を使用した。

この幼苗に薬剤例3の方法で得た本発明化合物の水和剤を所定濃度に水で希釈し、葉面に薬液が十分に付着するように葉面散布した。散布後、温室で2日間栽培し、キャウリベと病（*Pseudoperonospora cubensis*）の分生胞子懸濁液を噴霧接種した。これを21～22℃で多湿条件下に3日間置き、ひきつづき21～22℃で強光照射下で3日間栽培し発病させたのち、その発病状態を観査した。

（病防除）
発病度は下記の方法により算出した。

製剤例 4 乳劑

化合物番号 26	10部
アルキルベンゼンスルホン酸	
カルシウム	3部
ポリオキシエチレンアルキル	
フェニールエーテル	12部
ジメチルホルムアミド	10部
キシレン	65部

以上を混合して乳剤を得る。

製剤例 5 錠剤

化合物番号 10	2部
リグニンスルホン酸カルシウム	2部
ベントナイト	30部
タルク	66部

以上を混合し、水を加えて練合したのち濾過し乾燥して錠剤を得る。

特開昭60-126267(11)

製剤例 6 フロアブル剤

化合物番号 11	10部
エチレングリコール	5部
ヤサンタンガム	0.2部
ポリオキシエチレンソルビタン	
モノオレエート	5部
水	79.8部

以上を攪拌混合してフロアブル剤を得る。

出願人 中外製薬株式会社

代理人 安藤 謙 雄



手続補正書 (方式)

特許庁長官 若杉 和夫 閣下

昭和59年4月20日

1. 事件の表示

昭和59年特許願第236531号

2. 発明の名称

シッフ起基誘導体、その製造法およびそれらを含む組成物と農薬剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
東京都北区浮間五丁目6番1号
(301) 中外製薬株式会社
代表者 上野 公夫

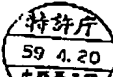
4. 代理人

〒111 東京都豊島区高田三丁目4番8号
中外製薬株式会社内
安藤 謙 雄



5. 補正の命令の日付

昭和59年3月7日
(発送日 昭和59年3月27日)



6. 補正の對象

明細書の発明の詳細な説明の項

7. 補正の内容 (明細書A(第5頁(内容に改定なし)))

明細書第5頁を別紙の通り補正する。